

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 15/44

C07C 2/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00122840.4

[43] 公开日 2002 年 3 月 20 日

[11] 公开号 CN 1340491A

[22] 申请日 2000.8.30 [21] 申请号 00122840.4

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院

[72] 发明人 何奕工 贺玉峰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种苯与烯烃的烷基化方法

[57] 摘要

本发明涉及一种苯与烯烃的烷基化反应方法,包括将苯与 C₂—C₁₅ 单键烯烃在一种固体酸催化剂存在下在烷基化反应条件下反应,其特征在于在烷基化反应原料苯和/或烯烃中,以苯和烯烃的总重量为基准,含有 10—3000ppm 的含强电负性元素的有机或无机化合物或其混合物。该方法具有反应选择性好的优点。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1、一种苯与烯烃的烷基化反应方法，包括将苯与 C_2-C_{15} 单键烯烃在一种固体酸催化剂存在下在烷基化反应条件下反应，其特征在于在烷基化反应原料苯和/或烯烃中，以苯和烯烃的总重量为基准，含有10-3000ppm的含强电负性元素的有机或无机化合物或其混合物。

2、按照权利要求1的方法，其中所说强电负性元素为卤素。

3、按照权利要求1的方法，其中所说含强电负性元素的化合物为卤化氢或者在烷基化条件下能分解为卤化氢的无机或有机化合物。

4、按照权利要求3的方法，其中所说有机化合物为具有2~8个碳原子的一或二卤代的烷烃。

5、按照权利要求1或3的方法，其中所说含强电负性元素的化合物为氟化氢或者氯化氢。

6、按照权利要求1的方法，其中所说 C_2-C_{15} 单键烯烃是乙烯、丙烯或十二烯-1。

7、根据权利要求1的方法，其中所说烷基化反应条件为反应温度20-350℃，反应压力为0.5-10 MPa，苯与烯烃摩尔比的范围为1.0-20。

8、按照权利要求1的方法，其中所说固体酸催化剂为负载型杂多酸催化剂、负载或不负载的杂多酸盐催化剂、沸石分子筛催化剂、 SO_4^{2-} /氧化物固体超强酸催化剂、负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂、或者Brönsted酸或Lewis酸处理的氧化物或分子筛催化剂。

9、按照权利要求8的方法，其中所说固体酸催化剂为负载型杂多酸催化剂、负载或不负载的杂多酸盐催化剂、负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂。

10、按照权利要求8或9的方法，其中所说负载型杂多酸催化剂由多孔无机载体和一种杂多酸组成，其中所说杂多酸通式为 $H_{8-n}[AM_{12}O_{40}]$ ，其中A为P或Si，M为W或Mo，n为A的价态，其值为4或5；所说多孔无机载体为包括活性炭、氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钛、天然或人工合成的硅铝酸盐沸石、碳纤维、天然粘土等在内的多孔无机载体，或者是它们的混合物。

11、按照权利要求10的方法，其中所说多孔无机载体为氧化硅、氧化铝或者它们的混合物。

12、按照权利要求8或9的方法，其中所说负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂由40-95重%的一种多孔无机载体和负载其上的1-60重%的一种杂多酸以及0.3-15重%的一种路易斯酸所组成；其中所说杂多酸和多孔无机载体的定义与权利要求11中对杂多酸和多孔无机载体的定义相同；所说路易斯酸选自 $AlCl_3$ 、 BF_3 或者 XF_5 ，其中X为P、As、Sb或者Bi。

一种苯与烯烃的烷基化方法

本发明涉及一种苯与烯烃的烷基化方法，特别是涉及一种苯与 C_2-C_{15} 单键烯烃在固体酸催化剂存在下的烷基化反应生成相应的烷基苯的方法。

苯与烯烃的烷基化反应是石油化工工业中生产有机化工原料的重要工艺。苯与丙烯的烷基化反应生成的异丙苯是生产苯酚和丙酮的反应原料。苯与乙烯的烷基化反应生成的乙苯是重要的有机化工原料。苯与长链烯烃的烷基化反应生成的长链烷基苯是生产洗涤剂和表面活性剂的重要原料。

苯与烯烃的烷基化工艺方法已有许多专利报道：

美国专利 4,731,497描述了苯与 α 长链烯烃的烷基化方法，催化剂为H-丝光沸石，烷基化反应条件为：温度 $20-200^{\circ}\text{C}$ ； α 烯烃为10-20个碳原子的烯烃；苯/烯比为10:1~3:1。

美国专利 5,043,511和5,191,134 描述了苯与长链烯烃的烷基化反应方法，催化剂为IIA, IIIB, IVB族多价金属和黏土的混合物或大孔结晶分子筛材料。反应条件为：温度为 $80-450^{\circ}\text{C}$ ，压力为0.25-40atm，苯/烯比为0.1:1~50:1。

美国专利 5,196,574和5,344,997描述了苯与6-20个碳的烯烃的烷基化反应方法，催化剂为氟化的硅-铝材料。反应条件为：温度为 $80-140^{\circ}\text{C}$ ，压力为200-1000psig，苯/烯比为5-30。

美国专利5,198,595 描述了苯与乙烯烷基化反应生产乙苯的方法，催化剂为酸性丝光沸石，反应条件为：温度为 $100-300^{\circ}\text{C}$ ，压力为10-200bar，苯/烯比为1:1~3:1。

美国专利5,396,011描述了苯与丙烯烷基化反应生产异丙苯的方法，催化剂为 WO_2/ZrO_2 固体超强酸。反应条件为：温度 $100-300^{\circ}\text{C}$ ，压力2000-4000KPa。

美国专利5,600,050 描述了苯与乙烯烷基化反应催化剂的制备方法,用含卤素的化合物处理 β 分子筛和载体,得到高性能的烷基化催化剂。

美国专利4,891,458、4,427,786、4,564,719、4,538,014、4,538,016和欧洲专利295,020A 分别描述了分子筛催化剂的制备方法。用HF、NaF、KF、LiF、BF₃、NH₄F等氟化物处理 ZSM-5、 β 、USY 等分子筛,得到高活性的分子筛催化剂。

日本专利 特开平5-25,062 描述了以杂多酸为催化剂的苯与丙烯烷基化反应的方法,反应条件为:温度160℃,压力为450KPa,苯/烯比为4.7:1。

上述现有技术中均没有涉及本发明中在苯与烯烃烷基化反应原料中加入含强电负性元素的化合物作为反应助剂进行烷基化反应的技术。

本发明的目的是提供一种具有高的烷基苯选择性的苯与烯烃的烷基化反应方法。

本发明的发明人意外地发现,如果在烷基化反应物料苯和/或烯烃中加入含强电负性元素的有机或无机化合物,或其混合物作为反应助剂,并选择合适的反应条件进行烷基化反应,可以改善反应的选择性,而且可以同时提高烷基化油的收率,并且延长催化剂的寿命。我们的研究表明:在反应物料中加入含强电负性元素的助剂,这些助剂在烷基化反应中与固体酸催化剂的酸中心接触时,会发生相互作用,其结果较大地改变了固体酸催化剂原有的酸性性质,特别是酸强度,因此较大地改变了固体酸催化剂在苯和烯烃烷基化反应中的催化性质。

本发明所提供的苯与烯烃的烷基化反应方法包括将苯与C₂-C₁₆单键烯烃在一种固体酸催化剂存在下在烷基化反应条件下反应,其特征在于在烷基化反应原料苯和/或烯烃中,以苯和烯烃的总重量为基准,含有5-5000ppm,优选10-3000ppm,更优选10-2000ppm的含强电负性元素的有机或无机化合物或其混合物。

本发明提供的方法中所说 C_2-C_{15} 单键烯烃优选的是乙烯、丙烯或十二烯-1。

本发明提供的方法中所说强电负性元素优选的为卤素，所说含强电负性元素的有机或无机化合物优选的为卤化氢或者在烷基化条件下能分解为卤化氢的无机或有机化合物。一般来说所有在烷基化条件下能分解为卤化氢的无机或有机化合物都可以用于本发明，但优选的无机化合物为卤化氢如HF、HCl、HBr和HI，更优选的为HF或HCl；优选的有机化合物为具有2~8个碳原子的含卤素的有机化合物。所说含强电负性元素的有机或无机化合物也可以是上述化合物中的二种或二种以上的混合物。

本发明提供的方法中所说有机化合物包括，但不限于，具有2~8个碳原子的一或二卤代的烷烃，例如一氟乙烷，一氯乙烷，1-氟丙烷，1-氯丙烷，2-氟丙烷，1-氟丁烷，1-氯丁烷，1-溴丁烷，2-氟丁烷，1,3-二氟丁烷，1,3-二氯丁烷，1-氟异戊烷，1-氟己烷，2-氟己烷，1-氟庚烷，1-氟辛烷，2-氟辛烷，1-氯辛烷，氟代异辛烷等。

本发明提供的方法中所说含强电负性元素的有机或无机化合物最优选的为氟化氢或者氯化氢。

本发明提供的方法中所说固体酸催化剂为现有技术中用于苯与烯烃的烷基化反应的各种固体酸催化剂，包括负载型杂多酸催化剂、负载或不负载的杂多酸盐催化剂、 SO_4^{2-} /氧化物超强酸催化剂、沸石分子筛催化剂、负载型Brönsted-Lewis(B-L)共轭固体超强酸催化剂、以及Brönsted酸或Lewis酸处理的氧化物或分子筛催化剂等，本发明对其没有特别的限制；但优选的是含有杂多酸类物质的固体酸催化剂，例如CN1232814A中公开的负载型杂多酸催化剂和CN1246386A中公开的负载型B-L共轭固体超强酸催化剂。

本发明提供的方法中所说负载型杂多酸催化剂由多孔无机载体和一种杂多酸组成，其中所说杂多酸通式为 $H_{8-n}[AM_{12}O_{40}]$ ，其中A为P或Si，M为W或Mo，n为A的价态，其值为4或5；所说多孔无机载体为常规的多孔无机载

体，包括活性炭、氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钛、天然或人工合成的硅铝酸盐沸石、碳纤维、天然粘土等，或者是它们的混合物，其中优选的是氧化硅、氧化铝或者它们的混合物；这种催化剂在CN1232814A中已有描述，在此将该文献作为本发明的参考。本发明提供的方法中所说负载或不负载的杂多酸盐催化剂与上述催化剂类似，所不同的是其中所说杂多酸盐为上述杂多酸的碱金属盐或铵盐。

本发明提供的方法中所说负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂如CN1246467A所描述，在此将该文献作为本发明的参考；其中优选的是由40-95重%的一种多孔无机载体和负载其上的1-60重%的一种杂多酸以及0.3-15重%的一种路易斯酸所组成；其中所说杂多酸和多孔无机载体的定义与上面对杂多酸和多孔无机载体的定义相同；所说路易斯酸选自 AlCl_3 、 BF_3 或者 XF_5 ，其中X为P、As、Sb或者Bi。这种催化剂在CN1246467A中已有描述，在此将该文献作为本发明的参考。

本发明提供的方法中所述的其他催化剂均是现有技术中所公开的常规的用于苯与烯烃的烷基化反应的相应催化剂，本发明对其没有特别的限制。

本发明提供的方法中所说烷基化反应的条件根据烯烃的碳链长度以及所用催化剂的不同而变化，可以是现有技术中普遍采用的反应条件，本发明对其没有特别的限制；例如，反应温度可以为40—350℃；反应压力可以为0.5-10 MPa；苯与烯烃摩尔比的范围为1.0-20，优选2.0-10。

本发明提供的苯与烯烃的烷基化方法可在各种反应器中进行，如固定床反应器、间歇釜式反应器、移动床反应器、液化床反应器或三相泥浆床反应器。物料的流动方式可以是上行式也可以是下行式。

本发明提供的苯与烯烃的烷基化方法由于在反应原料中加入含强电负性元素的助剂，当反应原料在烷基化反应中与固体酸催化剂接触时，含强电负性元素的助剂与催化剂的酸性活性中心发生相互作用，改善了固体酸催化剂

原有的酸性性质，如酸强度、酸性分布和酸中心密度等；其结果是改变了固体酸催化剂在烷基化反应中的催化性能，使得烷基化反应的选择性明显提高。

本发明所说的苯与烯烃的烷基化反应是在一套间歇釜式反应系统中进行的。分析方法：采用SP-3420色谱在线分析气相产物的组成，色谱柱为50m×0.2mm的OV-01毛细管交联柱，用HP-5890（美国惠普公司出品）色谱分析烷基化油的全组成。色谱柱为50m×0.2mm的OV-01毛细管柱。

通过直接的阐述已经在此完全公开了本发明，下面的实施例将对本发明进行进一步的具体描述，但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

实施例1

按照本发明提供的方法进行苯与丙烯的烷基化反应。

称取5.24g磷钨酸（ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ，分析纯，北京化工厂出品）溶于35ml去离子水中，配成 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液。将18.5g粒度为40-60目的硅胶（ SiO_2 ，青岛海洋化工厂出品）放入抽滤瓶中，在0.095兆帕真空度和75℃下处理1.0小时，降温到室温，在保持真空的条件下加入配好的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液，浸渍1.0小时，然后在100℃真空干燥4小时，得到含20重% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和80重%硅胶的负载型杂多酸催化剂，记为20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} / \text{SiO}_2$ ，催化剂的比表面为380m²/g。催化剂的比表面采用低温氮吸附BET法测定。其它负载型杂多酸催化剂的制备方法与上述相同。

在高压反应釜中进行苯与丙烯的烷基化生成异丙苯的反应，在反应釜中加入3.0g 上述负载型磷钨酸催化剂（20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} / \text{SiO}_2$ ），然后加入50.0g含150ppm HF的苯（分析纯，北京化工厂出品），强搅拌下，升温到60℃，通入8.94g丙烯，强烈搅拌下进行反应，反应60分钟后，停止搅拌。待冷却

到室温后，卸压放出丙烯并用精密流量计计量未反应的丙烯的量，用色谱分析反应产物的组成，反应结果列于表1中。

表1中丙烯转化率定义为转化为产物的丙烯的摩尔数与加入的丙烯的总的摩尔数之百分比，异丙苯选择性定义为生成的产物中的异丙苯的摩尔数与生成产物的总摩尔数之百分比。

对比例1

重复实施例 1 的烷基化反应步骤，所不同的是在烷基化原料苯或丙烯中不含任何含强电解质元素的化合物作为反应助剂。反应的结果列于表1中。

实施例2

重复实施例 1 的烷基化反应步骤，所不同的是加入的苯中含有1500ppm的 HF 作为反应助剂。反应的结果列于表1中。

实施例3

重复实施例 1 的烷基化反应步骤，所不同的是加入的苯中含有500ppm的有机氟化物一氟代丁烷作为反应助剂。反应的结果列于表1中。

实施例4

重复实施例 1 的烷基化反应步骤，所不同的是加入的苯中含有250ppm的 HF 作为反应助剂，并且反应温度为40℃。反应的结果列于表1中。

实施例5

重复实施例4的烷基化反应步骤，所不同的是反应温度为200℃。反应的结果列于表1中。

实施例6

将10.0g 负载型硅钨酸催化剂(20% $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ / SiO_2 , 制备方法同实施例1, 只是原料改为硅钨酸 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (北京化工厂))装入反应釜中进行苯与丙烯的烷基化反应, 反应物料、反应条件和过程与实施例1中相同, 所不同的是加入的苯中含有800ppm的1-氟辛烷作为反应助剂, 反应结果列于表1中。

对比例2

重复实施例6的烷基化反应步骤, 所不同的是在烷基化原料苯或丙烯中不含任何含强电解质元素的化合物作为反应助剂。反应的结果列于表1中。

实施例7

本实施例说明用一种杂多酸盐催化剂($\text{C}_{52}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)进行苯与丙烯的烷基化反应。

将22.81g $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 磷钨酸(北京新华化学试剂厂产品, 分析纯)和2.85g C_{52}CO_3 (北通化工厂产品, 分析纯)分别配成0.35和0.87摩尔浓度的溶液, 在强烈搅拌下, 将所得 C_{52}CO_3 溶液缓慢滴加入 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中, C_{52}CO_3 溶液滴加完毕后, 继续搅拌30分钟, 然后将得到的白色沉淀在50℃干燥24小时, 得到 $\text{C}_{52}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐。将制备好的 $\text{C}_{52}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 磨细, 在压片机上压片, 然后破碎成小颗粒, 过筛, 取40~60目的颗粒作为催化剂。

将所得上述杂多酸盐催化剂装入反应釜中进行苯与丙烯的烷基化反应, 反应物料、反应条件和过程与实施例1中相同, 反应结果列于表1中。

对比例3

重复实施例7的烷基化反应步骤，所不同的是在烷基化原料苯或丙烯中不含任何含强电解质元素的化合物作为反应助剂。反应的结果列于表1中。

实施例8

该实施例使用的固体酸烷基化催化剂是B-L共轭超强酸(B: Brönsted酸, 这里是 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; L: Lewis酸, 这里是 SbF_5)催化剂。该催化剂的制备方法如下: 按实施例1中的方法先制备20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 催化剂, 然后将10.0g该20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 装入固定床反应器中, 用空速为120小时⁻¹的氮气流在100℃处理4小时, 然后降温到50℃, 使氮气流经一个装有 SbF_5 的储存瓶, 携带 SbF_5 流经上述催化剂, 时间为3.5小时, 使 SbF_5 与杂多酸相互作用得到B-L酸, 最后用氮气流吹扫1.0小时, 制得 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SbF}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂用于烷基化反应。

将所得上述B-L共轭超强酸催化剂装入反应釜中进行苯与丙烯的烷基化反应; 反应物料、反应条件和过程与实施例1中相同, 所不同的是反应温度为50℃, 反应结果列于表1中。

实施例9

将20.0克氯化氧锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 北京化工厂)溶在180毫升水中, 在室温和搅拌条件下向其中缓慢滴入25重量%的氨水溶液, 直至溶液的pH值为10.5, 然后停止滴加氨水和搅拌, 室温老化24小时, 再用蒸馏水洗涤、过滤至无 Cl^- 离子, 100℃干燥5小时, 得到 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 。配制1.0M的硫酸溶液, 按10毫升该硫酸溶液 / 1克 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的比例用该1.0M硫酸溶液浸渍 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 固体4.0小时, 过滤掉多余的酸液, 将所得固体100℃干燥3小时, 然后在550℃培烧4.0小时, 得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸。将制备好的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸磨成细粉, 在压片机上压片, 然后破碎成小颗粒, 过筛, 取20~40目的颗粒作为催化剂。

将所得上述 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂装入反应釜中进行苯与丙烯的烷基化反应，反应物料、反应条件和过程与实施例1中相同，所不同的是加入的苯中含有150ppm的HCl作为反应助剂，反应结果列于表1中。

对比例4

重复实施例9的烷基化反应步骤，所不同的是在烷基化原料苯或丙烯中不含任何含强电解质元素的化合物作为反应助剂。反应的结果列于表1中。

表1

	丙烯转化率(摩尔%)	异丙苯选择性(摩尔%)
实施例1	100	93.8
对比例1	100	84.7
实施例2	100	95.7
实施例3	100	94.6
实施例4	97.8	94.1
实施例5	100	90.7
实施例6	100	93.1
对比例2	100	85.1
实施例7	100	96.3
对比例3	100	84.1
实施例8	100	95.4
实施例9	100	94.0
对比例4	100	83.1

实施例10

按照本发明提供的方法进行苯与十二烯的烷基化反应。

在高压反应釜中进行苯与十二烯的烷基化生成十二烷基苯的反应。在反应釜中加入4.0g实施例1中制备的负载型磷钨酸催化剂($20\%\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$)，

然后加入55.0g 含450ppm HF的苯（分析纯，北京化工厂出品），搅拌下升温到80℃，加入29.6g十二烯-1，强烈搅拌下进行反应，反应90分钟后，停止反应。待冷却到室温，用色谱分析反应产物的组成，并计算出十二烯-1转化率和十二烷基苯选择性，反应结果列于表2中。

表2中十二烯转化率定义为转化为产物的十二烯-1的摩尔数与加入的十二烯-1的总的摩尔数之百分比，十二烷基苯选择性定义为生成的产物中的十二烷基苯的摩尔数与生成产物的总摩尔数之百分比。

对比例5

重复实施例10的烷基化反应步骤，所不同的是在烷基化原料苯或十二烯-1中不含任何含强电解质元素的化合物作为反应助剂。反应的结果列于表2中。

实施例11

重复实施例10的烷基化反应步骤，所不同的是所使用的催化剂为实施例7中制备的杂多酸盐催化剂。反应的结果列于表2中。

对比例6

重复实施例11的烷基化反应步骤，所不同的是在烷基化原料苯或十二烯-1中不含任何含强电解质元素的化合物作为反应助剂。反应的结果列于表2中。

表2

	十二烯转化率(摩尔%)	十二烷基苯选择性(摩尔%)
实施例10	100	92.8
对比例5	100	81.3
实施例11	100	93.1
对比例6	100	82.7

Abstract of CN1340491

A process for alkylating benzene and olefine features that under the existance of solid acid as catalyst and the akylation conditions, benzene and single-bond C2-C15 olefine take part in alkylating reaction. It features that the organic or inorganic compounds or their mixture containing heavy-current negative element (10-3000ppm) are used as part of its raw materials. Its advantage is high reaction selectivity.